

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-158285

(43)Date of publication of application : 07.06.1994

(51)Int.Cl.

C23C 14/24

C23C 14/14

(21)Application number : 04-318683

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 27.11.1992

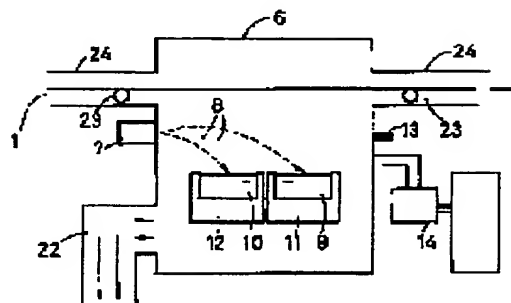
(72)Inventor : IWAI MASATOSHI
KAWAFUKU JIYUNJI
IRIE KOJI
AYABE TOUTA
MIYAKE SHOJI

(54) PRODUCTION OF AL BASE VAPOR DEPOSITION PLATING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an Al alloy plated steel sheet excelling in appearance, workability and chemical conversion when a steel sheet whose surface has been reduced and activated is subjected to Al base metal vacuum vapor deposition plating by an electron beam heating method by controlling the quantity of an oxidizing gas in a plating room and the temperature of the steel sheet to specified values.

CONSTITUTION: A steel sheet 1 which has been heated in an atmosphere of a reducing gas to previously reduce and activate its surface is introduced into a vapor deposition room 6 through an intermediate chamber 2



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-158285

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/24	9271-4K		
	14/14	9271-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-318683	(71)出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番18号
(22)出願日	平成4年(1992)11月27日	(72)発明者	岩井 正敏 兵庫県加古川市金沢町 1 番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内
		(72)発明者	川福 純司 兵庫県加古川市金沢町 1 番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内
		(72)発明者	入江 広司 兵庫県加古川市金沢町 1 番地 株式会社神戸製鋼所加古川製鉄所内
		(74)代理人	弁理士 植木 久一
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 A I 系蒸着めっき材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 電子線加熱方式による A I 系真空蒸着めっき法において、安定した品質の A I 系めっき材を得るための最適な製造条件を提供する。

【構成】 予め前処理された被めっき材表面の少なくとも片面に連続的に A I 系蒸着めっきを施す真空蒸着法において、

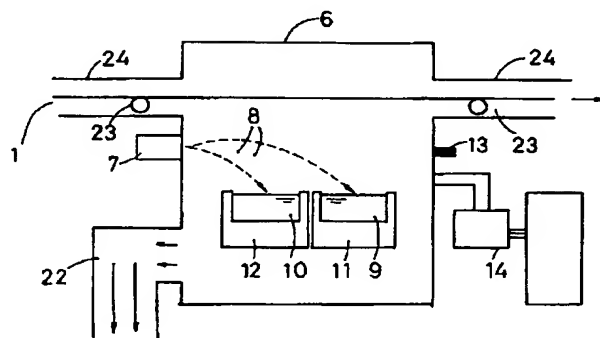
(1) 蒸着室内の残留水素ガスが蒸着室内の全残留ガスの 90vol % 以上を占める

(2) 蒸着室内の残留ガスのうち、水分、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれのガス分圧の合計が 1×10^{-3} Pa 以下である

(3) 蒸着めっき開始時の被めっき材温度；T (°C) が下式を満足する

$$150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$$

の 3 条件を同時に満足する A I 系蒸着めっき材の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め前処理された被めっき材表面の少なくとも片面に連続的にAl系蒸着めっきを施す真空蒸着法において、

(1) 蒸着室内の残留水素ガスが蒸着室内の全残留ガスの90vol%以上を占める

(2) 蒸着室内の残留ガスのうち、水分、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれのガス分圧の合計が 1×10^{-3} Pa以下である

(3) 蒸着めっき開始時の被めっき材温度；T（℃）が下式を満足する

$$150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$$

の3条件を同時に満足することを特徴とするAl系蒸着めっき材の製造方法。

【請求項2】 被めっき材の前処理として還元性ガス雰囲気下において被めっき材を加熱して該被めっき材表面の還元・活性化処理を行なった後、非酸化性雰囲気下にて所定の温度まで冷却し、しかる後に被めっき材を蒸着室内に導入して、被めっき材表面の少なくとも片面に連続的にAl系蒸着めっきを施すことを特徴とする請求項1に記載のAl系蒸着めっき材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子線加熱方式によるAl系真空蒸着めっき方法に関するものであり、詳細には外観、加工性、化成処理性に優れたAl系蒸着めっき材を得るための製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】真空または希薄ガス雰囲気下で蒸発原料を加熱蒸発させて、被めっき材表面に蒸着めっき層を施すいわゆる真空蒸着法は、従来の電気めっき法や溶融めっき法に比べて製法上の自由度が高く、各種蒸発原料の単独または複数を同時に加熱蒸発させることで、各種類のめっきや、合金めっき、複層めっき等を比較的容易に製造することができるという特徴を有している。

【0003】一般に、真空蒸着めっき法に用いられる加熱蒸発方法としては、抵抗加熱法、高周波誘導加熱法、電子線加熱法、イオンビーム加熱、レーザービーム加熱法、アーク放電法等があり、蒸発原料の種類、成膜方法等によって適宜使い分けられている。これらの加熱法の中でも電子線加熱方式を用いた真空蒸着法は、電子線が高エネルギー、高エネルギー密度を有するものであるため、蒸発原料の蒸発速度を大きくすることができ、蒸発原料表面に直接電子線を照射して加熱する方法であるため、加熱効率（エネルギー効率）が高く、蒸気圧の小さい高融点金属や各種セラミックス材料においても容易に蒸発させることが可能である。また、電子線を磁場の利用によって容易に偏向させることが可能なため、蒸発原料表面上を任意に走査（スキヤニング）させることができる。さらに、複数の蒸発原料に対しても1台の電子銃

でそれぞれの蒸発原料を同時に加熱蒸発させることが可能であるため、複数の蒸発原料の蒸発による各種合金めっき、複層めっきも容易に製造することができる。この様に、電子線加熱方式は種々の利点を有しており、連続的に蒸着めっき材を製造する上で、高い生産性を達成できる方式の1つである。

【0004】ところで、AlおよびAl合金材料は、鋼系材料に比べ耐食性が優れ、また軽量で清潔感のある外観を有するため、建材、家電製品、各種容器等に汎用されており、この様なAl素材の有する優れた特徴をめっき層として活用したAl系めっき鋼板も、自動車排気系部材、建材、各種熱・光反射材料、ゴミ焼却炉構成部材等の機械部品で多用されている。即ちAl系めっき鋼板は、Alの持つ優れた耐食性、耐酸化性を鋼板表面に付与した表面処理鋼板である。

【0005】現在、Al系めっき鋼板の工業的製造方法としては溶融めっき法が一般的である。この溶融めっき法は、大気中で溶融状態のAl浴中に鋼板を浸漬させつつ通過させるため、Alめっき後の鋼板温度は約700℃まで上昇し、鋼板表面とAlめっき層との界面にFe₂Al₅等のFe-Al系金属間化合物層が形成するという現象が避けられない。この金属間化合物層は脆弱で加工性に乏しいものであるため、溶融Alめっき鋼板を強度に成型加工する時にAlめっき層が鋼板との界面から剥離してしまうことが多く、加工性、加工後耐食性において問題が生じている。

【0006】このため、溶融Al浴中に少量のSiを添加してめっき層中に10%程度のSiを含有させたAl-Si系めっき層とすることによって、製造時の上記Fe-Al系金属間化合物層の生長を抑制し、結果として溶融Alめっき鋼板の加工性を改善する手段が採用されている。しかし、めっき層中にSiを含有させるこの手法では金属間化合物層の形成を皆無にすることは不可能であり、加工性を十分に改善することができない。さらにAlめっき層中へのSiの添加によって、Alめっき層自身の耐食性が低下してしまうという新たな問題も生じており、溶融めっき法によって十分な加工性、加工後耐食性を有するAl系めっき鋼板を得ることは製法上非常に困難である。

【0007】一方、Alめっき鋼板はCl⁻イオンの様なハロゲン化物イオンが多量に存在する環境下では、Al表面の不動態皮膜が該ハロゲン化物イオンによって破壊され易く、めっき層に孔食が発生することが多い。発生した孔食の発生部周辺にはAlの腐食生成物であるAl(OH)₃等を主成分とする白錆が生じる。また、孔食がさらにめっき厚み方向に進行して素地鋼板にまで達すると、鋼板の腐食による赤錆が発生するという問題がある。この様な赤錆白錆の発生は、Alめっき鋼板の外観を著しく損ね、使用される製品価値が低下するため好ましくない。

【0008】こうした溶融A1めっき鋼板の耐食性を改善する目的で、Zn等の各元素をA1めっき層に添加したA1系合金溶融めっき鋼板も一部使用されている。しかし上述の溶融めっき法では、製法上、A1浴中に溶解可能な金属の種類その添加量に大きな制限があって、十分な耐食性改善を達成することが困難である。

【0009】そこで溶融A1系めっき鋼板の後処理として、めっき層表面にクロメート処理等の各種化成処理皮膜や薄膜有機系樹脂皮膜を施すことによる耐食性改善も実施されている。これらの後処理は、溶融A1めっき鋼板を製造するめっきライン設備の中で連続的にこなすという点から、生産性の面で大きなメリットを有している。しかしながら、上記後処理によって形成された皮膜は非常に薄いものであるため、取扱い時や加工時、あるいは腐食によって容易に損傷して、欠陥破壊が生じ、溶融A1めっき鋼板の耐食性改善効果の確実性に非常に乏しい。さらに、クロメート処理時の作業環境の問題、使用時の溶出Crイオンの問題、有機系樹脂皮膜付与による溶接性の低下等の問題があって用途等が限定されているのが現状である。

【0010】一方、A1系めっき鋼板を溶融めっき法で製造する場合には上記の様な種々の問題が生じるために、電気めっき法によるA1系めっき鋼板の製造も研究開発されている。A1自身は水素過電圧の問題で水溶液中からの金属基板表面への電析が不可能であり、電析手法としては、各種A1系塩を非水系有機溶媒に溶解させた非水溶液中からの電析方法、またはA1系溶融塩浴からの電析方法が検討されている。電気めっき法は、溶融めっき法に比べて使用する浴中に添加可能な金属塩の種類やその含有量に対する自由度が非常に高く、電気純A1めっきのみならず、各種電気A1系合金めっき（例えばA1-Mn合金めっき等）を金属基板表面に電析させることが可能であるという長所を有している。また、基板に鋼板を用いても、鋼板とめっき層との界面に脆弱なFe-A1系金属間化合物が形成されることが無いため、加工性に優れたA1系めっき鋼板を得ることが出来る。

【0011】しかしながら上記電気めっき法は、一般的に水溶液からの電析法に比べて電流効率が悪い、あるいは高電流密度での電析が不可能である等の問題があって、生産性に劣るという欠点を有する他に、めっき浴（非水系有機溶媒浴、溶融塩浴）が電気的に不安定であるという事実と合わせると、工業的規模での実用化には多くの問題が残されている。

【0012】以上の様に溶融めっき法や非水系電気めっき法では多くの問題点が現存しているのに対し、真空蒸着めっき法では純A1めっきだけでなく各種A1系合金めっきを行なうことが容易であると共に、加工性が良好なA1系めっき鋼板を得ることが可能であるという長所を有している。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上の様に真空蒸着法は、現用法の電気めっき法、溶融めっき法と比較して、めっき可能な原料の種類が多く、加熱蒸発源としての電子線が高エネルギー密度を有するために、工業的な連続生産を考えた場合、生産性向上に有利である。

【0014】ところで、真空蒸着めっきを被めっき帯に工業的に連続して施すためには、蒸着めっき処理を行なうための蒸着室を所定の真空中に保持しながら、この蒸着室内に予め表面が清浄化された被めっき帯を連続的に導入することによって、発生した蒸発原料の蒸気を被めっき帯表面に凝着させることが必要である。工業的な連続生産では各製造工程での適性条件を把握して管理することが重要であるが、めっき密着性、加工性、加工後耐食性、化成処理性等の諸性能のうち1つまたは2つ以上の性能が、不十分な製品が得られる場合があって問題となっている。蒸着めっき工程には、蒸着室内の真空中に残留するガス成分の種類やガス分圧、被めっき帯の蒸着めっき時の温度、被めっき帯の蒸着めっき前処理方法および条件、蒸着めっき後のめっき材の冷却方法等の種々の条件因子が存在しているため、各種蒸着A1系めっき材に要求される上記性能を満足する製品を安定して連続製造する技術は未だ確立されておらず、蒸着A1系めっき製品の品質の更なる向上が望まれている。

【0015】本発明は、上記従来法における諸問題を解決し、電子線加熱方式によるA1系真空蒸着めっき法において、安定した品質のA1系めっき材を得るための最適な製造条件を提供しようとするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明のA1系蒸着めっき材の製造方法は、予め前処理された被めっき材表面の少なくとも片面に連続的にA1系蒸着めっきを施す真空蒸着法において、

(1) 蒸着室内の残留水素ガスが蒸着室内の全残留ガスの90vol%以上を占める

(2) 蒸着室内の残留ガスのうち、水分、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれのガス分圧の合計が 1×10^{-3} Pa以下である

(3) 蒸着めっき開始時の被めっき材温度；T（℃）が下式を満足する

$$150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$$

の3条件を同時に満足することを要旨とする。また、被めっき材の前処理として、還元性ガス雰囲気下において被めっき材を加熱して該被めっき材表面の還元・活性化処理を行なった後、非酸化性雰囲気下にて所定の温度まで冷却し、しかる後に被めっき材を蒸着室内に導入して、被めっき材表面の少なくとも片面に連続的にA1系蒸着めっきを施す前処理法も本発明に含まれる。

【0017】なお、以下に述べる真空蒸着めっき法は加熱蒸発源として電子線を用いるものであれば特に限定さ

れるものではない。また、蒸着めっきを施される被めっき材としても特に限定されず、各種金属基材に適用可能である。被めっき材の形状についても、板状、棒状、管状を初めとし、加工された各種形状の材料等に適用でき、特に限定されるものではない。以下、被めっき材として冷延鋼帯を例にして説明する。

【0018】

【作用】まず本発明者らは、A1蒸着めっき（以下特に断らない限り、「めっき」は「蒸着めっき」の意味である）、Al-Cr合金めっき、Al-Ti合金めっき等のA1系蒸着めっき鋼板を製造するに当たり、図1および図2で示す連続蒸着めっき設備を用いて、製造条件と得られためっき品質について検討を行なった。

【0019】図1および図2は連続めっき設備例を示す説明図である。予め清浄化された被めっき鋼帯1は、蒸着室6に導入される。蒸着室6は真空排気管22を介して各種真空排気ポンプ（図示せず）の組合せによって所望の真空度に保持されている。蒸着室6内には、蒸発槽11、12内に蒸発原料9、10（少なくとも一方はA1原料）が装入されており、電子銃7から発生した電子線8を、蒸発原料9、10の表面に走査照射することによって原料を加熱蒸発させ、被めっき帯1の下面に所望のA1系蒸着めっきが施される。純A1蒸着めっきを行なう場合には、蒸着室内には蒸発原料としてA1のみを1つの蒸発槽に用意すればよい。蒸着室内の真空度は、真空計13でモニターされており、蒸着室内の残留ガス成分とその分圧は、ガス分析計14により測定する。

【0020】一般に、密着性等の性能の高いA1系蒸着めっき鋼板を得るためには、蒸着室内の真空度を可能な限り高くすることが好ましいことが知られている。しかしながら、単に真空度の管理だけでは良好なめっき密着性やめっき外観等が得られないことがあり、本発明者らは、蒸着A1系めっきを製造する上において、蒸着室内の残留ガス成分とその存在比率の影響について検討した。

【0021】その結果、蒸着室内の残留ガスのうち、水分、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれのガス分圧の合計が 1×10^{-3} Pa以下であることが、常に良好な性能を有するA1系蒸着めっき鋼板を安定して得るための必要条件であることが明らかとなった。水分、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素の4つのガス成分（以下総称して酸化性ガスと呼ぶ）は各々が酸素原子を有しているため、蒸着めっき前の被めっき帯表面の酸化、あるいは被めっき帯表面に形成されたA1系蒸着めっき層の酸化を引き起こす酸化性ガスである。従って、水分、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれのガス分圧の合計を 1×10^{-3} Pa以下にしなければならない。蒸着室内に上記酸化性ガス成分が 1×10^{-3} Paより多く存在すると、被めっき材の表面還元処理等を行なっても、実際にA1系蒸着めっきが施される前に、被めっき帯表面に酸

化性ガス成分が吸着・反応し、結晶性または不定形酸化皮膜、あるいはオキシ水酸化物皮膜等の薄い反応皮膜が形成されてしまうため好ましくない。特に、図2で例示した蒸着めっき設備での被めっき帯表面に片面ずつ蒸着めっきを施す様な場合には、後からめっきが施される方の被めっき帯表面は先にめっきが施される被めっき帯表面に比べて、前処理設備にて被めっき帯表面が清浄化されてから、実際に蒸着めっきが施されるまでに真空中に滞在する時間が長くなるため、上記酸化皮膜等が生長し易くなって、得られるA1系蒸着めっき鋼板のめっき密着性、加工性が、先にめっきされた面よりも低下してしまうこととなる。

【0022】さらに、この様な酸化皮膜等が表面に成長された状態でA1系蒸着めっきをその表面に施すと、めっき密着性が低下するため、得られた蒸着A1系めっき層と被めっき帯界面でめっき層が一部剥離する現象が生じて、製品の加工性低下を招くと共に、めっき層の一部が加工によって脱落することになり、めっき層が剥離した箇所における耐食性も低下してしまい、所望の加工後耐食性能が得られなくなる。

【0023】また、A1系蒸着めっき層の表面に、酸化性ガス成分の吸着・反応による酸化物皮膜、オキシ水酸化物皮膜等からなる薄い皮膜が不均一に成長すると、これが目視による外観上のムラとなって現れ、製品価値が著しく低下してしまう。さらにA1系蒸着めっき層の表面または一部が酸化されると、めっき層内部または表面に結晶性または不定形のA1系酸化物が形成されるか、あるいは酸素が過飽和にめっき層中に固溶されるため、めっき層の結晶構造（結晶格子）に歪が生じて、めっき層自身の硬度が増加すると共に、延性が乏しくなって、得られた蒸着A1系めっき鋼板を強度の加工に供した場合に、めっき層の割れ、クラック、めっき剥離を生じることがあり、製品の加工性、および加工後耐食性が低下することになる。

【0024】このため、本発明では蒸着室内の真空中に残留する該酸化性ガスをできる限り低減させること、すなわち、蒸着室内の残留ガスのうち、水分、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれのガス分圧の合計が 1×10^{-3} Pa以下であることが、常に良好な性能を有するA1系蒸着めっき鋼板を安定して得るための必要条件である。

【0025】蒸着室内の残留ガス成分種類としては、上記4成分以外にも極僅かに酸化性を有するガス成分が残留することも有り得るが、基本的には意図的に真空中に特殊な酸化性ガス成分を導入しない限り、上記4種類が真空中の酸化性ガス成分とみなされるため、4成分の圧力の総合計を 1×10^{-3} Pa以下に管理すればよい。

【0026】次に本発明法では、蒸着室内の残留水素ガスは、蒸着室内の全残留ガスの90 vol %以上を占めることが必須要件である。水素ガスは還元性ガスであるた

7

め、前述した酸化性ガスが及ぼす悪影響は全くなく、逆に被めっき帯表面やめっき層表面に吸着することによって、酸化性ガス成分の吸着・反応を抑制する効果を有する。即ち、水素ガスが蒸着めっき前に被めっき帯表面に吸着することによって、酸化性ガスによる被めっき帯表面の酸化を防止し、前処理工程で清浄・活性化された被めっき帯表面の維持に役立つと共に、蒸着後の A I 系めっき層表面に吸着することにより、酸化性ガスによるめっき層表面の酸化を防止し、表面外観ムラの無い美しい蒸着 A I 系めっき製品を得ることができるのである。

【0027】本発明では、蒸着室内の真空中に残留する上記ガス成分の存在比率を本発明で規定する範囲に達成するための手段は特に限定されないが、例えば以下の方法が推奨される。

【0028】①蒸着室内に具備される真空ポンプは、高真空度を確保できるだけの十分な排気能力を有するものを用いることが好ましい。これは、蒸着室内が高真空であればあるほど、必然的に 4 種類の酸化性ガス分圧の総合計を小さくすることが容易となるためである。

【0029】②蒸着室、あるいはそれに付帯する真空設備、配管における真空リーク箇所とリーク量をできる限り低減することが好ましい。これは、高真空を維持する為の必須条件であり、リークによって酸化性ガス分圧が増加することを効果的に防止できる。

【0030】③蒸着めっき処理を行なうまでに、蒸着室における真空排気を充分に行なうことが好ましい。真空排気時間を長くすることによって高真空度に達することができ、めっき時に蒸着室内壁等から放出される水分量を低下させる効果もある。

【0031】④蒸着めっき処理を行なうまでに、蒸着室内のベーキング処理を行なうことが好ましい。蒸着室内壁に吸着している水分等の酸化性ガスを蒸着めっき前の各種加熱処理により積極的に真空中へ放出させ、予め真空中の水分量を低減させる。ことができる。

【0032】⑤各種冷媒等で極低温（- 100℃以下）に冷却されたパネル、配管等の機器、いわゆるコールドトラップを蒸着室内の任意の場所または蒸着室に付帯する真空排気系配管のヘッド部に導入し、蒸着めっき前または蒸着めっき中に、真空中の水分等の残留酸化性ガスを吸着・捕捉し、除去する。

【0033】⑥蒸着めっき前に、蒸発槽表面から蒸発された A I 蒸気および合金化元素の蒸気によるゲッター作用を利用して、予め蒸着室内の真空中に存在する残留酸化性ガスの吸着または反応による捕捉を行なうことが好ましい。A I は酸素との親和性が高い金属であるため、このゲッター作用によって酸化性ガスの捕獲を効果的に行なえる。

【0034】⑦上記手法により蒸着室内を高真空にしておいて、さらに意図的に水素ガスを真空中に導入することが好ましい。

(5)

8

【0035】ところで本発明者らは、上記真空中の残留ガス成分の条件以外に、蒸着めっき時の被めっき帯温度が得られる A I 系蒸着めっき鋼板の品質に影響を及ぼすことを確認した。一般に、A I 系蒸着めっきに限らず、各種蒸着めっき処理時の被めっき帯温度 T（℃）は種々の目的に応じて所定温度範囲に予め調整されるが、本発明法では、めっき密着性、加工性の確保、めっき表面の良好な外観・色調、めっき層と被めっき帯との合金化抑制等の観点から、蒸着めっき処理時の被めっき帯温度 T を $150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$ の範囲にすることを必須要件とした。

【0036】被めっき帯温度が 150°C 未満の場合には、めっき外観が暗灰色の色調を有し、光沢度や明度も低下するために、前述の酸化性ガスを $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下にしたとしても美麗を有する外観が得られにくい。これは、被めっき帯表面に形成された A I 系蒸着めっき層表面のめっき結晶粒のサイズおよび配向性が、主として被めっき帯温度に影響を受けることに起因するためであり、被めっき帯温度が 150°C 未満の場合には、結晶粒が微細になったり、めっき層表面の凹凸が大きくなって可視光領域の波長の光がめっき層表面で散乱してしまうことに起因するものと考えられる。

【0037】また、被めっき帯温度が 150°C 未満であると、上述で規定した蒸着室内の真空度真空中ガス成分の分圧の各条件を全て満足していても、得られる A I 系蒸着めっき鋼板（特に A I 系合金めっき鋼板）のめっき付着量によっては、めっき密着性および加工性が低下する場合があるため好ましくない。この理由としては、被めっき帯表面に凝着して形成された A I 系めっき層と被めっき帯との界面結合力が、被めっき帯の温度に影響を受け、 150°C 未満であるとその界面結合力が不十分になるものと考えられる。

【0038】さらに他の理由として、被めっき帯温度が低いと、形成された A I 系蒸着めっき層の結晶構造に歪が生じ易く、めっき層の残留歪応力が大きくなるためにめっき層の延性が低下することによるものと考えられる。この様に被めっき帯温度が 150°C 未満の条件下で得られた A I 系蒸着めっき鋼板は、強度の成型加工が施されると、めっき層に割れ、クラックが生じ、さらにはめっき層の部分的脱落・剥離等が発生して、A I 系蒸着めっき製品としての加工性、加工後耐食性の低下につながる場合があるため、被めっき帯の温度 T は 150°C 以上にする必要があるとなる。

【0039】一方、被めっき帯温度 T の上限は 400°C にすることが必要である。 400°C を超える様な被めっき帯温度で A I 系蒸着めっき層を施した場合には、蒸着めっき処理後のめっき帯温度が $500 \sim 550^{\circ}\text{C}$ を超える高温となって、特に純 A I 蒸着めっき鋼板では純 A I めっき層と鋼板との界面に熔融めっき鋼板の時と同様な Fe - A I 系金属間化合物層が形成されることがあるため好まし

くない。この金属間化合物が界面に形成されると、A l系蒸着めっき鋼板を強度の成型加工する時に、めっき層と金属間化合物層との界面結合力が弱いためめっき層が剥離してしまい、加工性、加工後耐食性が大幅に低下するという悪影響を及ぼす。

【0040】以上詳述した様に、本発明のA l系蒸着めっき材の製造方法では、

(1) 蒸着室内の残留水素ガスが蒸着室内の全残留ガスの90vol %以上を占める

(2) 蒸着室内の残留ガスのうち、水分、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素のそれぞれのガス分圧の合計が 1×10^{-3} Pa 以下である

(3) 蒸着めっき開始時の被めっき材温度；T (°C) が下式を満足する

$$150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$$

の3条件を同時に満足することが必須要件である。この3条件を満たせば、A l系蒸着めっき材のめっき密着性、加工性、加工後耐食性、美観性等の要求性能を安定して確保することが可能である。

【0041】本発明のA l系蒸着めっき鋼板の製造方法では、蒸着めっき処理を行なう前の被めっき処理材の清浄化および活性化のための前処理を行なうことが好ましい。これらの前処理は、A l系蒸着めっき層のめっき密着性確保のために必要な処理である。前処理法としては、被めっき帯の材質によって適宜最適な処理が行なわれており、例えば、被めっき帯がA lおよびA l合金等の場合にはアルマイト皮膜処理が行なわれ、他の金属材料については、脱脂および／または酸洗後にプレコーティングと呼ばれる被めっき帯との密着性が良好な極薄付着量の下地めっきを行なわれており、一義的には決められない。

【0042】本発明のA l系蒸着めっき材の製造方法に関しては、特にこれらの前処理方法について制限を受けるものではなく、被めっき帯の材質等により適宜最適な前処理方法を採用すれば良いが、一般的に被めっき帯が各種鋼板の場合においては、被めっき帯の脱脂、酸洗等の清浄化工程を経て、その後の被めっき帯表面の活性化処理が種々の方法により行なわれる。

【0043】活性化処理方法として代表的な方法の1つに、真空中におけるA rイオン、窒素イオン等の不活性ガスイオンによるイオンボンバードメント処理がある。この方法は、各種手法により真空中で上記ガス成分のプラズマを形成させ、そのプラズマ中から陽イオン化されたガス成分を被めっき帯表面に高速で衝突させて被めっき帯表面をボンバーディング（スパッタリング）することにより被めっき帯表面の吸着物、酸化皮膜等を除去する方法である。しかしながら、この方法によって活性化効果を十分に得るには比較的長時間の処理を要するため、連続的に蒸着めっき材を製造する場合はこの活性化処理が律速となって、結果としてA l系蒸着めっき製品

の生産性が大幅に低下することになるため好ましくない。

【0044】本発明では、還元性ガス雰囲気下において被めっき材を加熱して被めっき材表面の還元・活性化処理を行なうことが好ましい。還元性ガスとしては窒素と水素の混合ガスが好ましく用いられ、被めっき材を還元性ガス中で600°C以上に加熱することによって表面の還元・活性化処理が行なえる。活性化処理後は、被めっき材を非酸化性雰囲気下にて所定の温度まで冷却し、しかる後に被めっき材を蒸着室内に導入して、蒸着めっきを施すことが好ましい実施態様である。この清浄化および活性化前処理法を採用することにより、A l系蒸着めっき層と被めっき帯表面との密着性をより一層高め、優れためっき密着性、加工性を得ることが可能である。

【0045】この清浄化前処理方法によって活性化された被めっき帯の表面状態を維持したままで蒸着室内に導入するためには、表面が再酸化されないようにすることが必要である。従って、還元処理を行なった後は、被めっき帯を非酸化性雰囲気下にて所定温度まで冷却し、希薄非酸化性雰囲気が保持された所望の真空シール装置等を経由して蒸着室内に導入すればよい。

【0046】A l系蒸着めっき後のめっき帯の冷却方法は特に限定されないが、めっき後のめっき帯は原料金属蒸気から受ける潜熱と顕熱や蒸発槽表面から受ける輻射熱によって、めっき帯温度がかなり上昇しており、このままの状態では真空中から所定の真空シール装置を経由して大気下に導くと、所望の性能が得られない場合があるため、希薄非酸化性雰囲気下の真空シール装置を経由して、非酸化性雰囲気下で十分に冷却した後に、大気下へ導く方法が好ましい。

【0047】高温状態のままでA l系蒸着めっき材を大気中に導くと、めっき層の表面A lと空気中の酸素、水分とが急激に反応して極薄の酸化皮膜（不働態皮膜）が形成される。めっき帯温度が高いと酸化皮膜の成長が促進される。A l系蒸着めっき帯表面に厚く成長した酸化皮膜は、A l系めっき表面の美観を損ねるばかりでなく、クロメート処理等の化成処理性を低下させる原因となるため、好ましくない。

【0048】本発明において、例えば被めっき材が鋼板で図2に例示した連続蒸着めっき設備を用いてA l系合金めっきを行なう場合、一連の工程は次の様に行なわれる。まず鋼板1は脱脂装置2において脱脂され、窒素と水素の混合還元性ガス雰囲気のガス還元炉3中で加熱処理されることによって活性化される。活性化された鋼板1は、やはり還元性ガス雰囲気下の非酸化性冷却帯4の中で冷却され、希薄窒素ガス雰囲気の入側真空シール装置5を通過して第1蒸着室6へ導入される。第1蒸着室6で鋼板1の片面（図中では下面）がめっきされた後、第2蒸着室17へ中間チャンバー15を経由して導入され、鋼板1の反対面がめっきされる。その後希薄窒素ガス雰

気の出側真空シール装置18を経由して、窒素雰囲気下の非酸化性冷却帯19で充分冷却された後、スキンプスロール20を通して後処理装置21へ導入される。第1蒸着室および第2蒸着室は、もちろん本発明の規定条件を満足する様に調整されている。その他の設備は図2に例示したものに限定されない。

【0049】本発明のA1系蒸着めっき材の製造方法を採用することにより、A1系蒸着めっき材の各種性能を十分に満足する製品を連続的に工業生産が可能であることを説明したが、以下実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【0050】

【実施例】

実施例1

図1および図2に示した連続蒸着めっき設備を用いて、表1に示した様に蒸着条件を変えて純A1蒸着めっき鋼板の製造を行ない、得られためっき材の品質について検討を行なった。表1に示した以外の主な製造条件は以下の通りである。

【0051】＜主な製造条件＞

・被めっき帯材 : 極低炭素A1キルド冷延鋼帯
・被めっき帯前処理 : 脱脂洗浄—水洗—乾燥後、水素—窒素混合ガス雰囲気下での被めっき帯の加熱による還元・活性化処理を実施した。

水素濃度 : 5% (vol%)

被めっき帯温度 : 600℃以上

その後、H₂—N₂混合ガス雰囲気下で被めっき帯を所定温度まで冷却

・蒸着めっき内容 : 純A1蒸着めっき
・蒸着室真空度 : 蒸着室の真空度は、予め校正されたイオン電離真空計により測定した。

・蒸着室内の残留ガス成分比率 : 残留ガス成分の比率(組成比)は、以下の分析装置により測定した。

ULVAC製; マスフィルター型ガス分析計

(MASSMATE-200型)

【0052】・入側・出側真空シール装置の雰囲気条件 : 極低酸素量および極低露点なる希薄窒素ガス雰囲気
酸素含有量 : 20ppm以下

露点 : -60℃

・蒸発原料の加熱源 : ピアス型電子銃 (最大出力 : 300kW)

・蒸発槽 : 電融高純度アルミナ製蒸発槽 (純度98%以上)

(1個のみ使用) (図1、図2中11に相当)

・蒸発原料補給方法 : 純A1ワイヤ (A1050相当) を、ワイヤフィーダーにより溶融A1浴中に連続補給 (純度99.7%以上)

・蒸着めっき後の被めっき帯冷却方法 : 極低酸素量および極低露点なる窒素ガス冷却

ガス冷却—循環噴射方式

酸素含有量 : 20ppm以下

露点 : -60℃

10 【0053】上記製造条件のもとで、得られた蒸着純A1めっき鋼板について、以下の性能評価試験を行なった。

1. めっき密着性、加工性試験

①ボールインパクト加工した試験片の加工部にセロテープを貼り付け、剥離したテープに付着しためっき片の有無を目視にて評価する。

②試験片を180°密着曲げた後、曲げ加工部にセロテープを貼り付け、剥離したテープに付着しためっき片の有無を目視にて評価する。以上の2種類の加工試験を行ない、以下の様に判定した。

○ : めっき密着性優れる

両試験において、共にめっき片の剥離が全く認められない。

△ : めっき密着性やや劣る

両試験の少なくともいずれか一方の試験において、めっき片の剥離がわずかに認められる。

× : めっき密着性劣る

両試験の少なくともいずれか一方の試験において、めっき片の剥離が顕著に認められる。

30 【0054】2. 表面外観調査

めっき表面の酸化皮膜による色ムラの有無および程度を被めっき帯長手方向および板幅方向において、目視にて調査し以下の判定を行なった。

○ : 色ムラ無く、且つ光沢が有り、表面外観が優れる。

△ : 色ムラは殆ど目立たないが、色ムラ部の光沢がやや低く、表面外観がやや劣る。

× : 色ムラが顕著に目立ち、且つ色ムラ部の光沢がかなり低く、表面外観が劣る。

得られた結果を、比較材の結果と共に表1にまとめて示す。

【0055】

【表1】

No.		純Alめっき 付着量 (g/m ²)	蒸着室 真空度 ($\times 10^{-2}$ Pa)	蒸着室内残留ガス成分			めっき被 めっき 帯温度 (°C)	性能評価		特記事項	
				H ₂ (%)	H ₂ O+O ₂ +CO ₂ +CO			めっき 密着性	めっき 外観		
					(%)	(%)					$\times 10^{-4}$ Pa
実 施 例	1	20	1.5	94.8	3.7	5.6	160	○	○		
	2	"	1.5	94.8	3.7	5.6	200	○	○		
	3	"	1.6	94.4	4.0	6.4	250	○	○		
	4	"	1.6	94.4	4.0	6.4	300	○	○		
	5	"	2.0	95.2	3.5	7.0	350	○	○		
	6	"	2.0	95.2	3.5	7.0	380	○	○		
	7	30	0.9	97.8	1.1	1.0	150	○	○		
	8	"	1.2	97.5	1.5	1.8	200	○	○		
	9	"	1.7	93.8	4.6	7.8	250	○	○		
	10	40	1.0	97.6	1.3	1.3	150	○	○		
	11	"	1.4	96.0	2.8	3.9	200	○	○		
比 較 例	12	20	1.7	92.1	6.1	10.4	300	○	△		
	13	30	2.0	91.6	6.8	13.6	200	△	△		
	14	"	2.5	84.4	13.4	33.5	250	△	△		
	15	"	4.0	37.3	13.4	53.6	200	△	×		
	16	"	8.0	20.5	17.5	140.0	200	×	×		
	17	20	10.0	15.5	18.4	184.0	200	×	×		
	18	"	1.3	95.8	2.8	3.6	100	△	△		
	19	"	2.0	92.0	6.0	12.0	100	△	△		
	20	30	7.0	23.4	15.3	107.1	100	×	×		
	21	40	1.0	97.0	1.8	1.8	100	△	×		
	22	30	0.9	97.7	1.1	1.0	450	×	×		めっき界面に Fe-Al金属間 化合物層生成 し加工性低下
	23	40	1.3	96.4	2.5	3.3	450	×	×		
	24	30	1.9	92.5	5.4	10.3	450	×	×		
	25	"	6.0	25.0	13.4	80.4	450	×	×		

注) H₂ガス(%)は、全真空度に対する vol体積%を意味する。
(H₂O+O₂+CO₂+CO)ガス分圧の合計値(Pa)は、全真空度 \times (各ガス成分のモル合計%)で算出。

【0056】表1から明らかな様に、本発明で規定した蒸着室内真空中残留ガス成分の存在割合および蒸着めっき時の被めっき帯温度の条件を同時に満足する場合には(No. 1~11)優れためっき密着性およびめっき表面外観を有する。一方、上記3条件のうち1つでもその規定範囲をはずれる場合(No. 12~25)は、めっき密着性やめっき表面外観が劣ることがわかる。特に、蒸着室真空度が低く(残留ガス圧力が高い)、且つ残留ガス中に占める水素ガスの割合が非常に小さい場合(No. 15~17、20、25)には、めっき密着性および加工性が共に劣っており、その中でも蒸着めっき時の被めっき帯温度が本発明の規定範囲をはずれて低い場合(No. 20)や、高い場合(No. 25)は特に両性能が劣悪である。

【0057】実施例2

図1および図2に示した連続蒸着めっき設備を用いて、表2に示した様に蒸着条件を変えてAl合金蒸着めっき鋼板の製造を行ない、得られためっき材の品質について検討した。表2に示した以外の主な製造条件は以下の通りである。また、蒸着室真空度、および残留ガス成分は実施例1と同様にして測定した。

【0058】<主な製造条件>

・被めっき帯材 : 極低炭素Tiキルド冷延鋼帯

・被めっき帯前処理 : 実施例1と同じ。

・蒸着めっき内容 : Al系合金蒸着めっき(種類、付着量は表2の通り)

・入側・出側真空シール装置の雰囲気条件 : 実施例1と同じ。

・蒸発原料の加熱源 : 実施例1と同じ。

【0059】

・蒸発槽 : Al浴用蒸発槽(図1、図2中11に相当)

電融高純度アルミナ製蒸発槽(純度98%以上)

Cr用蒸発槽(Al-Cr合金めっき時使用、図1、図2中12に相当)

黒鉛製蒸発槽(封孔処理材)

なお、該蒸発槽内にZr-Cr合金浴を形成せしめ、該合金浴からCrのみ選択蒸発させる方式を採用

Ti用蒸発槽(Al-Ti合金めっき時使用、図1、図2中12に相当)

黒鉛製蒸発槽(封孔処理材)

・蒸発原料補給方法 : Al原料

純Alワイヤ(A1050相当)を、ワイヤフィーダーにより熔融Al浴中に連続補給(純度99.7%以上)

Cr原料

15

Crブリケットをブリケットフィーダーにより上記Zr-Cr合金浴中へ連続補給（純度99.7%以上）

Ti原料

純Tiワイヤをワイヤフィーダーにより連続補給（純度99.7%以上）

・蒸着めっき後の被めっき帯冷却方法：実施例1と同じ。

【0060】上記製造条件のもとで、得られた各種蒸着Al系合金めっき鋼板について、以下の性能評価試験を行なった。

1. めっき密着性、加工性試験

試験内容、判定基準は、実施例1と同じ。

2. 化成処理性

蒸着Al系合金めっき鋼帯をスキンパス圧延処理した後、塗布型クロメート処理を行ない、目視にて表面の外観判定を行なった。

○：化成処理性優れる

クロメート処理ムラなく、均一なクロメート皮膜が形成。

△：化成処理性やや劣る

めっき表面ムラに起因するクロメート処理ムラがわずか

(9)

16

に発生。

×：化成処理性劣る

めっき表面ムラに起因するクロメート処理ムラがかなり発生。

【0061】3. 加工後耐食性

試験片をエリクセン試験機による張り出し加工およびカッターナイフによるめっき表面からのクロスカット処理を行ない、該試験片を塩水噴霧試験に供試し、被めっき材である鋼板の1%赤錆発生時間にて評価した。

10 ○：加工後耐食性優れる

未加工試験片の1%赤錆発生時間に比べて若干劣る。

△：加工後耐食性やや劣る

未加工試験片の1%赤錆発生時間の半分以下の時間で赤錆が発生する。

×：加工後耐食性かなり劣る

加工部から早期に赤錆が発生する。

得られた結果を、比較材の結果と共に表2にまとめて示す。

【0062】

20 【表2】

17

18

No.	めっき内容		蒸着室真空度 ($\times 10^{-2}$ Pa)	蒸着室内残留ガス成分			めっき時の被めっき帯温度 ($^{\circ}$ C)	性能評価		
	種類および組成	付着量 (g/m^2)		H ₂ (%)	H ₂ O+O ₂ +CO ₂ +CO (%)	$\times 10^{-4}$ Pa		めっき密着性	めっき外観	加工後耐食性
1	Al-10%Cr	20	1.4	95.2	3.4	4.8	200	○	○	○
2	"	"	1.6	94.5	3.7	5.9	300	○	○	○
3	"	"	1.8	96.0	2.9	5.2	400	○	○	○
4	Al-15%Cr	30	1.5	95.5	3.0	4.5	300	○	○	○
5	Al-8%Cr	40	2.0	95.2	3.5	7.0	150	○	○	○
6	Al-20%Cr	"	0.8	97.9	1.0	0.8	250	○	○	○
7	Al-20%Cr	20	2.0	90.5	7.7	15.4	300	○	△	×
8	"	30	3.0	70.0	19.7	59.1	200	△	×	△
9	"	"	9.0	19.4	21.4	192.6	250	△	×	△
10	Al-15%Cr	20	1.3	95.7	2.8	3.6	100	△	×	△
11	Al-5%Cr	30	1.0	97.5	1.8	1.8	450	△	×	△
12	Al-10%Cr	20	1.9	90.5	7.4	14.1	100	△	×	△
13	Al-10%Cr	"	8.0	24.5	22.8	182.4	100	△	×	△
14	Al-5%Cr	40	1.3	9.2	21.6	28.1	450	○	○	○
15	Al-5%Ti	20	0.9	97.9	1.1	1.0	200	○	○	○
16	Al-10%Ti	30	0.8	97.0	1.8	1.4	300	○	○	○
17	Al-8%Ti	40	0.9	97.7	1.1	1.0	400	○	○	○
18	Al-5%Ti	30	1.3	96.4	2.5	3.3	100	△	△	○
19	Al-3%Ti	40	1.0	95.2	3.4	3.4	450	△	×	△
20	Al-15%Ti	20	2.0	91.0	6.4	12.8	250	△	×	△
21	"	"	1.9	90.9	6.1	11.6	100	△	×	△
22	"	"	1.9	90.9	6.1	11.6	450	△	×	△
23	"	30	4.0	35.7	13.1	52.4	300	△	×	△
24	Al-10%Ti	20	10.0	14.5	18.9	189.0	300	△	×	△
25	Al-10%Ti	"	7.0	19.4	18.3	128.1	100	△	×	△
26	Al-6%Ti	40	8.0	18.4	28.3	226.4	450	△	×	△

【0063】表2から明らかな様に、Al-Cr合金蒸着めっき鋼板およびAl-Ti合金蒸着めっき鋼板は共に本発明で規定する製造条件を全て満足する場合（No. 1～6、15～17）には、めっき密着性、化成処理性、加工後耐食性が共に優れた性能を有するものであることが判る。一方、本発明で規定する残留ガス成分の存在割合、被めっき帯温度の条件のうち、少なくとも1条件でも本発明の規定範囲から外れて製造したAl-Cr合金蒸着めっき鋼板（No. 7～14）およびAl-Ti合金めっき鋼板（No. 18～26）は、上記性能の少なくとも1つ以上が劣ることが判る。

【0064】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、Al系蒸着めっき材を連続的に製造する上で、蒸着室内真空中残留ガス成分の存在比率（組成比）および蒸着め

き時の被めっき帯温度を規定することによって、めっき密着性、外観、化成処理性等に優れた製品を安定して得ることができる様になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】連続蒸着めっき設備の説明図である。

【図2】連続蒸着めっき設備の説明図である。

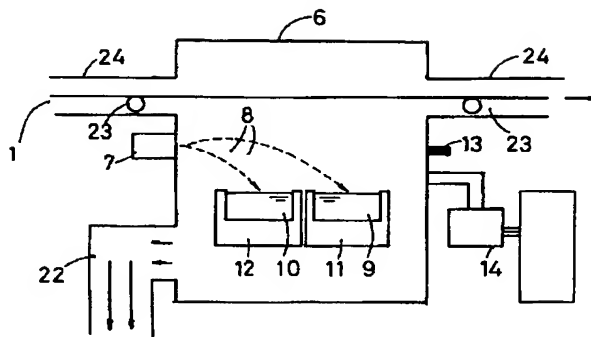
【符号の説明】

- 1 被めっき材
- 2 脱脂装置
- 3 ガス還元炉
- 4 非酸化性冷却帯
- 5 入側真空シール装置
- 6 （第1）蒸着室
- 7 電子銃
- 8 電子線

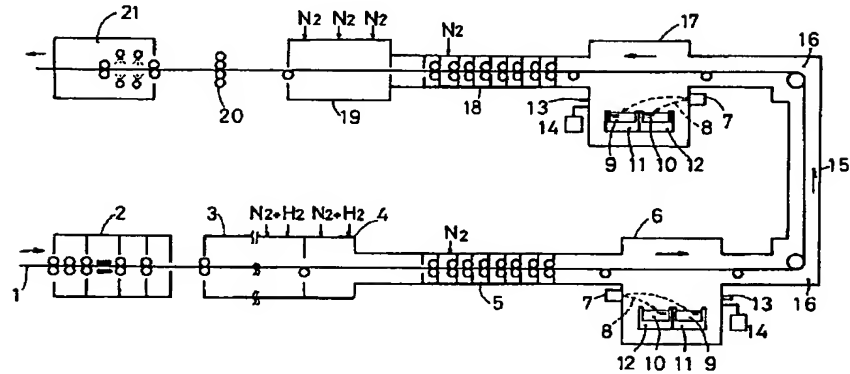
- 9 蒸発原料 A
- 10 蒸発原料 B
- 11 蒸発槽 A
- 12 蒸発槽 B
- 13 真空計
- 14 ガス分析計
- 15 中間チャンバー
- 16 デフレクターロール

- 17 第2蒸着室
- 18 出側真空シール装置
- 19 非酸化性冷却帯
- 20 スキンパスロール
- 21 後処理装置
- 22 真空排気管
- 23 テーブルロール
- 24 中間チャンパー

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 綾部 東太
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神
戸製鋼所加古川製鉄所内

(72)発明者 三宅 昭二
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神
戸製鋼所加古川製鉄所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-092466

(43)Date of publication of application : 24.05.1985

(51)Int.Cl.

C23C 14/14

C22F 1/04

C23C 14/24

(21)Application number : 58-199731

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 25.10.1983

(72)Inventor : SATO KENICHI
KONISHI SHUNGO
HANAKI YASUMASA

(54) METHOD FOR VAPOR-DEPOSITING ALUMINUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form continuously a vapor-deposited Al film of high quality and a long size by annealing an Al wire at a specified temp. beforehand when the wire is continuously vaporized and deposited on a substrate.

CONSTITUTION: When a vapor-deposited Al film is continuously formed on a substrate, an Al wire to be used is annealed at 100W550° C to remove oil and water present on the surface of the wire and to reduce the amount of gaseous H₂ in the wire. The annealing is carried out in vacuum at ≤1Torr degree of vacuum. The preferred purity of the Al wire is ≥99.9%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office